

引用格式: CAO Hui-min, ZHU Qian, LI Fa-guang, *et al.* Research on High Performance Materials for Oxygen and Temperature Sensing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(3): 0316001

曹汇敏, 朱倩, 李发光, 等. 高性能氧温双传感材料的研究[J]. 光子学报, 2020, 49(3): 0316001

# 高性能氧温双传感材料的研究

曹汇敏<sup>1,2,3</sup>, 朱倩<sup>1,2,3</sup>, 李发光<sup>1,2,3</sup>, 吴超<sup>1,2,3</sup>, 郑冬云<sup>1,2,3</sup>, 朱春楠<sup>1,2,3</sup>

(1 中南民族大学 生物医学工程学院, 武汉 430074)

(2 中南民族大学 脑认知国家民委重点实验室, 武汉 430074)

(3 医学信息分析及肿瘤诊疗湖北省重点实验室, 武汉 430074)

**摘 要:** 本文研究了荧光纳米材料与有机染料结合在多传感领域的应用: 将荧光纳米材料 CdSe/ZnS 与有机染料铂(II)四(五氟苯基)卟啉包埋于聚氨酯水凝胶 D4, 经过水解、缩合获得固体薄膜, 来实现氧气浓度和温度的同时检测, 利用发射峰在 524 nm 的 CdSe/ZnS 荧光纳米材料提供温度传感, 氧气传感则是基于发射峰为 650 nm 的铂(II)四(五氟苯基)卟啉的动态猝灭。所制得的薄膜具有良好的光学稳定性, 由 405 nm 的紫外光激发, 得到两发射峰互不重叠的光谱。实验结果表明, 在氧气浓度(0~30%)和温度(15~67 °C)下传感膜能很好地应用于氧气和温度双传感系统, 且氧气传感的灵敏系数为  $9.69 \times 10^{-4}$ , 温度传感系数为 -0.003 5 (误差在  $\pm 0.000 2$ ), 该技术为新型便携式多传感器提供了可能。

**关键词:** 量子点; 聚氨酯水凝胶; 双传感; 氧气; 温度

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204903.0316001

## Research on High Performance Materials for Oxygen and Temperature Sensing

CAO Hui-min<sup>1,2,3</sup>, ZHU Qian<sup>1,2,3</sup>, LI Fa-guang<sup>1,2,3</sup>, WU Chao<sup>1,2,3</sup>,  
ZHENG Dong-yun<sup>1,2,3</sup>, ZHU Chun-nan<sup>1,2,3</sup>

(1 College of Biomedical Engineering, South-Central for Nationalities, Wuhan 430074, China)

(2 Key Laboratory of Brain Cognitive Science, State Ethnic Affairs Commission,  
South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

(3 Hubei Key Laboratory of Medical Information Analysis & Tumor Diagnosis and Treatment, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The application of luminescent nanomaterials combined with organic dyes in multi-sensing is studied in this paper. The luminescent nanomaterial CdSe/ZnS and the organic dye Pt(II) meso-Tetra(pentafluorophenyl) porphine are embedded in polyurethane hydrogel D4, so a solid film is obtained through hydrolysis and condensation to achieve simultaneous detection of oxygen concentration and temperature. Among them, CdSe/ZnS luminescent nanomaterials with an emission peak at 524 nm are used to provide temperature sensing, and oxygen sensing is based on the dynamic quenching of Pt(II) meso-Tetra(pentafluorophenyl) porphine with an emission peak at 650 nm. The prepared thin film has good optical stability and is excited by 405 nm violet light to obtain a spectrum in which the two emission peaks do not overlap with each other. The experimental results show that the sensing membrane can be well applied to the oxygen and temperature dual sensing systems. Under the oxygen concentration (0~30%) and temperature (15~67 °C), the sensitivity coefficient of oxygen sensor is  $9.69 \times 10^{-4}$  and the sensing coefficient of temperature is -0.003 5 (with an error of  $\pm 0.000 2$ ). This technology provides a possibility for new portable multi-sensors.

基金项目: 国家自然科学基金(Nos.61178087, 61501526, 21804146), 中南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金(Nos.CZZ17007, CZQ16011), 湖北省自然科学基金(No.2018CFC836)

第一作者: 曹汇敏(1972—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电传感技术. Email: huimincao@mail.scuec.edu.cn

收稿日期: 2019-09-24; 录用日期: 2019-12-27

<http://www.photon.ac.cn>

**Key words:** Quantum dot; Polyurethane hydrogel; Dual sensor; Oxygen; Temperature

**OCIS Codes:** 160.2540; 160.4236; 160.6060; 280.4788; 280.6780

## 0 引言

氧气和温度的实时监测在生物医学、细胞学、环境检测等领域<sup>[1-4]</sup>起着至关重要的作用,当今光纤传感器<sup>[5-8]</sup>到便携式传感器<sup>[9-10]</sup>的发展对荧光材料的制备提出更高的要求,基于荧光发光技术<sup>[11]</sup>且具有较大斯托克斯位移、较长寿命、较高量子产率、较强稳定性的荧光材料<sup>[12]</sup>表现出强大的应用前景。

2011年 JORGE P A S 等<sup>[13]</sup>将有机染料钌配合物包埋于溶胶-凝胶基质光纤传感器来检测氧气浓度而 CdSe/ZnS 量子点仅作为参考信息。2012年 SUNG T W 等<sup>[14]</sup>提出用 CdSe/SiO<sub>2</sub>核壳纳米量子点作为温度敏感材料和铂(II)四(五氟苯基)卟啉(Pt(II) meso-Tetra(pentafluorophenyl)porphine, PtTFPP)作为氧气敏感材料包埋于溶胶-凝胶法的有机改性硅酸盐(Organically Modified Silicate, Ormosil),它采用光纤传感系统采集传感膜的荧光寿命来实现对氧气和温度的双传感,但基于荧光寿命检测的系统太过复杂且成本高。2019年本课题组<sup>[10]</sup>提出集成一体化的便携式传感器,采集包埋于 Ormosil 中的 PtTFPP、7-氨基-4-三氟甲基香豆素(7-Amino-4-(trifluoromethyl)coumarin, AFC)传感膜的荧光光强信息来实现双传感,但 AFC 有光漂白以及光强等问题。而量子点(Quantum Dot, QD)作为半导体纳米材料,因其发光强度、峰值发射波长和光谱宽度随温度的变化成正比以及可逆变化的特点,可作为合适的发光温度探针<sup>[15]</sup>,可将染料与量子点结合来实现双传感。传感基质是制备传感膜的关键,由于多孔 Ormosil 的制备工艺复杂且延展性不好易龟裂等缺点,影响便携式多传感的测量,因此采用机械性能更强、对水、离子和气体高渗透性的聚氨酯 D4 水凝胶<sup>[16]</sup>。

本文在便携式多传感器研究下提出了将 CdSe/ZnS 量子点、PtTFPP 染料包埋于聚氨酯 D4 水凝胶,经水解、缩合得双传感膜,获得的光谱特性允许同时检测氧气和温度。PtTFPP 染料与氧气的猝灭响应以及 CdSe/ZnS 量子点发射的自参考相关温度光谱响应结果证明了该技术的可行性。

## 1 实验原理

荧光寿命、荧光强度和荧光量子产率是荧光分析<sup>[17]</sup>的重要参数,本实验主要通过分析荧光强度来评价其质量。氧敏感材料通入不同浓度的氧气,发生动态猝灭,发射出不同荧光光强,在单一激发下,氧气浓度变化与荧光光强有定量关系,可根据 Stern-Volmer 方程<sup>[13]</sup>评价

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}(T)[O_2] \quad (1)$$

式中, $I_0$ 为无氧气情况下的荧光强度, $I$ 为不同氧气浓度下的荧光强度, $K_{sv}(T)$ 为随温度变化的猝灭响应灵敏度, $[O_2]$ 表示氧浓度<sup>[18]</sup>。因氧敏感材料对温度是有依赖性的,温度升高带来了更高的非辐射跃迁机率,但降低了发光产量和激发态寿命,故对温度的补偿是有必要的<sup>[19]</sup>。

单独评价 CdSe/ZnS 量子点,可分析随温度变化其发射波长、荧光强度的变化情况,由于荧光强度与温度呈指数变化影响了传感的精度,为此利用自参考法,可由式(2)计算

$$S = (S_1 - S_2)/(S_1 + S_2) \quad (2)$$

以便更合理地求出自参考的峰值强度,实验中任取峰值强度两侧的荧光强度  $S_1$ 、 $S_2$ ,因而自参考线对应的波长分别为  $\lambda_1 = 522 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 530 \text{ nm}$ 。

## 2 实验仪器

### 2.1 试剂与仪器

PtTFPP 购于 Frontier 公司;聚乙烯丙烯腈(Poly(styrene-co-acrylonitrile), PSAN),分析纯 AR $\geq$ 25.0%,购于 SIGMA 公司;CdSe/ZnS 溶液(30 mg CdSe/ZnS 溶于 10 mL 正己烷)购于武汉珈源量子点公司;聚氨酯水凝胶(D4 型)购于 Cardiotech(www.Cardiotech-inc.com)公司;N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF),分析纯 AR $\geq$ 99.5%,购于天津科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯(AR $\geq$ 99.7%),正己烷购于国药集团化学试剂有限公司;超纯水由武汉品冠仪器设备有限公司的超纯水机

制得.

## 2.2 双传感器薄膜的制备

根据 YE H T S<sup>[20]</sup>等实验方法制备并作适当改变,称取 1.95 mg 的 PtTFPP,30 mg PSAN,6 mL DMF 在遮光的条件下磁力搅拌 4 h,得到的混合溶液匀速滴入 22.5 mL 的超纯水,分别经过 5 000 r 和 15 000 r 的离心纯化得到沉淀物,取上述沉淀物溶于 10 mL 的乙醇即为溶液 A.量取 0.1 mL 的 CdSe/ZnS 溶液,再用 1 mL 的正己烷稀释为溶液 B.所采用的传感基质是称取体积比为 9∶1 的酒精溶液 6.687 g,再称取 7.43 mg 的 D4 水凝胶将它溶于上述酒精溶液,搅拌过夜,为溶液 C.将 2 mL 的溶液 A 与 100  $\mu$ L 的溶液 B 溶于 10 mL 的溶液 C,磁力搅拌 10 min,将搅拌后的溶液放入 1 cm $\times$ 1 cm 载玻片中沉积一周,置于通风避光的室温环境,即能得到实验中的双传感膜.

## 2.3 实验仪器配置

检测在温度和氧气变化的情况下的传感系统如图 1,由波长为 405 nm 的紫外光激发,通过配气仪(GW-5000,GAINWAY 公司)和恒温槽(DC-0506,上海衡平仪器仪表厂)来控制氧气浓度(0~30%)和温度(15~67  $^{\circ}$ C),传感信息由荧光分光光度计(LS-55,PerkinElmer)采集.

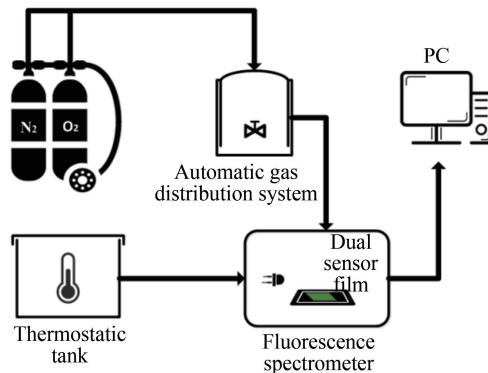


图 1 双传感检测系统

Fig.1 Dual sensor detection system

## 3 实验结果分析

在对实验双传感特性描述前,对样品的激发光谱先分析,室温下,设置其发射波长为 650 nm,扫描宽度在 350~500 nm,扫描速度为 1 000 nm/min,得到图 2(a)所示的激发光谱图,可见两荧光材料有很大的激发范围,由于本实验采用唯一激发源,从图中可见选用 405 nm 激发较为合适.如图 2(b)所示是使用同一激发源 405 nm 得到的两种发射光谱图,光谱明显不重叠,且峰宽较窄,能够很好应用于便携式多传感系统<sup>[1]</sup>.

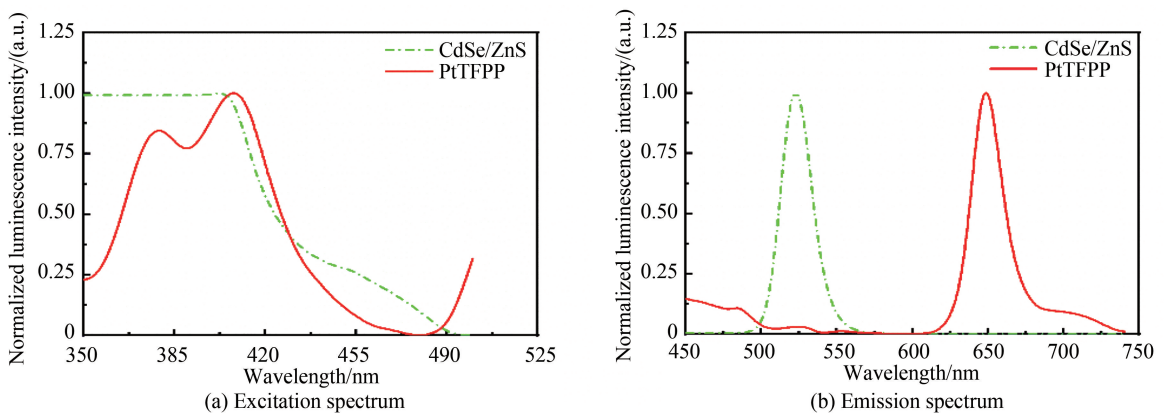


图 2 在室温下 CdSe/ZnS、PtTFPP 的激发光谱和发射光谱归一化图

Fig.2 Normalized output for excitation spectrum and emission spectra of CdSe/ZnS and PtTFPP at room temperature

### 3.1 双传感膜氧气特性

使用分光光度计进行稳态荧光测量,设置激发狭缝宽度和发射狭缝宽度分别为 15 nm、4.5 nm,扫描速度为 1 000 nm/min,测量前对样品按照如图 1 所示的实验配置控制氧气浓度和温度变化,实验准备的时间都为 15 min,然后迅速测取其荧光值。

图 3(a)为温度固定在 27 °C,测取氧气浓度分别在 0~30%(浓度间隔为 5%,误差在±1%)下的荧光猝灭光谱图,从图中可以清晰地看出随着氧气浓度的升高,CdSe/ZnS 量子点对氧气不敏感,而 PtTFPP 染料的荧光光强在逐渐减弱,发出强烈氧气猝灭响应.截取在所测浓度范围内的 PtTFPP 的荧光峰值强度,对其计算 Stern-Volmer 曲线,其结果如图 3(b)所示,在温度为 27 °C下, $K_{sv}=0.023\ 28$ , $R^2=0.989\ 83$ ,显示出良好的线性响应。

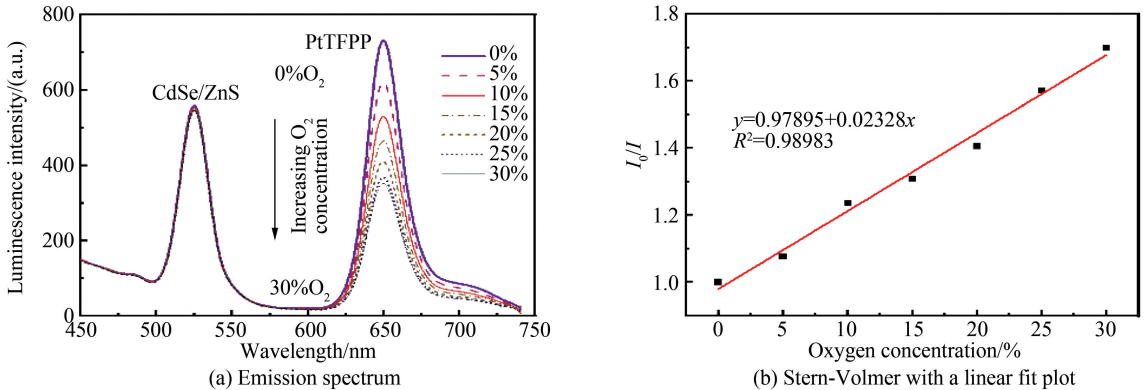


图 3 双传感膜在氧气浓度在 0~30% 的响应曲线及 Stern-Volmer 线性拟合分析(温度固定在 27 °C)

Fig.3 Response curve and linear fit analysis of dual sensor film for the oxygen concentration range of 0~30% (The temperature is cured at 27 °C)

### 3.2 双传感膜温度特性

固定氧气浓度为 20%,控制温度在 15 °C、27 °C、37 °C、47 °C、57 °C、67 °C(测量温度误差在±0.5 °C),对双传感膜进行扫描,图 4(a)是其荧光发射光谱图,由曲线可知,随着温度的升高,CdSe/ZnS 量子点和 PtTFPP 染料的荧光光强都在减弱,荧光猝灭程度增强,但 CdSe/ZnS 量子点出现了明显的峰值波长红移。图 4(b)所示,发射波长随着温度的变化可用线性函数来表示,灵敏度系数达 0.061 43 nm/°C,相关系数 $R^2=0.985$ ,从而显示该量子点可作为温度探针。

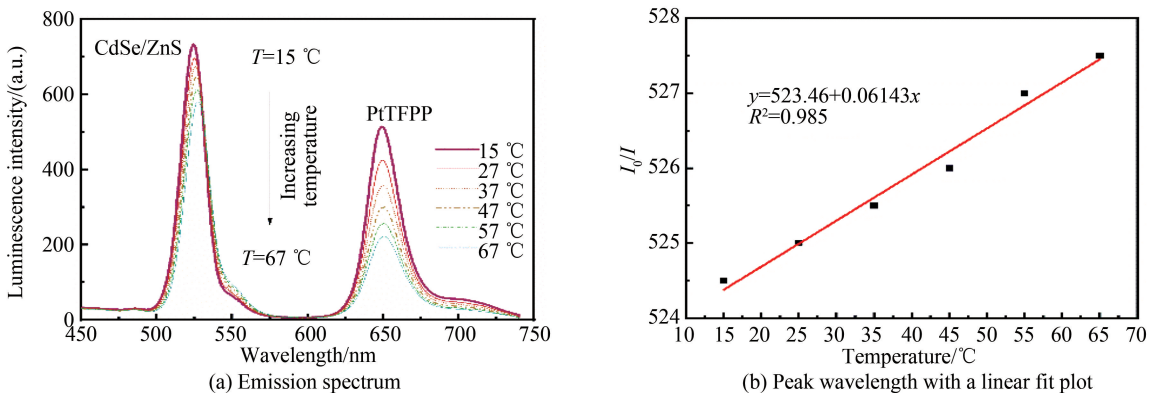


图 4 双传感膜在温度 15~67 °C 的响应曲线及量子点峰值波长随温度变化线性拟合分析(氧气浓度固定在 20%)

Fig.4 Response curve of dual sensing film and linear fitting analysis of QD peak wavelength with temperature for the temperature range[15~67 °C] (The oxygen concentration is fixed at 20%).

分析 CdSe/ZnS 量子点的峰值随温度变化,得到如图 5(a)的标定二次曲线,由于光致发光对量子点有一定波动性,得出的二次曲线增加了结果的不稳定性同时也降低了温度传感的灵敏度。为此采用自参考法,本文给出了用于校准的线性拟合对应的回归分析,得如图 5(b)的线性方程,增加了温度传感的精度,同时从图中也可看出 PtTFPP 对温度的敏感几乎也成线性关系,可见氧气敏感指示剂对温度有很大的依赖性,但相对



而言 CdSe/ZnS 量子点的传感精度更高,其线性优合度达  $R^2=0.99706$ 。

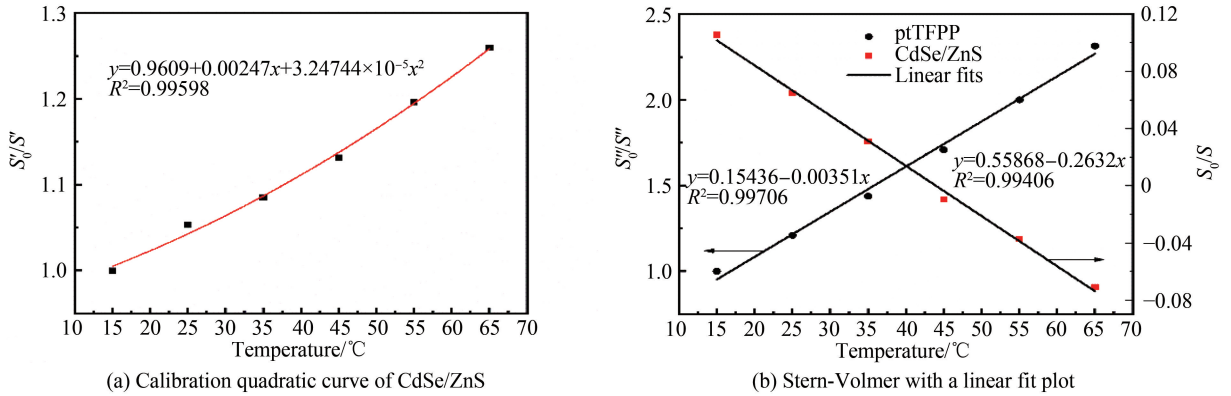


图5 CdSe/ZnS 量子点峰值随温度变化的响应

Fig.5 Response of CdSe/ZnS QD peak with temperature

### 3.3 双传感膜数据分析

研究了在 7 种不同氧气浓度(0~30%)和 6 种不同温度(15~67 °C)变化下的双传感膜的荧光光强衰弱响应,给出了双传感膜在 15~67 °C 下氧敏感指示剂取样求平均值的 Stern-Volmer 图,如图 6.由图 6 知,氧敏感指示剂响应随着温度的升高在增加,因此氧敏感材料对温度具有依赖性,可跟氧敏材料在不同温度下的传感系数推算出,其传感相关系数与温度的关系,可由式(3)计算

$$f(T) = K_{sv}(T) = k_{sv}T + b \quad (3)$$

式中,  $T$  为不同的温度,  $f(T)$  为关于温度变化的函数,  $k_{sv}$  为校准后跟温度无关的氧传感系数,  $b$  为常量.图 7 为对函数  $f(T)$  的线性拟合图,可知  $k_{sv} = 9.69 \times 10^{-4}$ ,  $b = -0.0013$ 。

因温度敏感材料对氧气浓度的变化不依赖,对双传感膜在不同氧气浓度(0~30%)下的敏感数据测取,得到随着氧气浓度变化温度指示剂校准后的传感误差图,如图 8,温度传感系数在  $-0.0035$  (误差在  $\pm 0.0002$ ),可见 CdSe/ZnS 量子点不依赖于氧气变化。

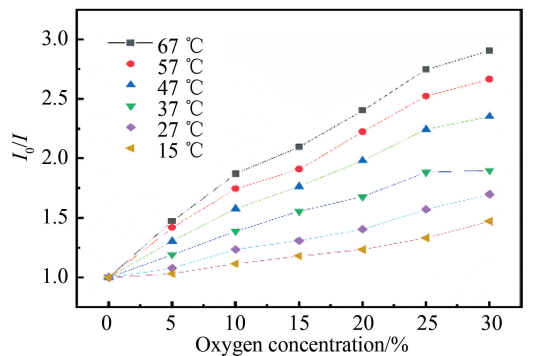


图6 双传感膜的 Stern-Volmer 图

Fig.6 Stern-Volmer of dual sensing film

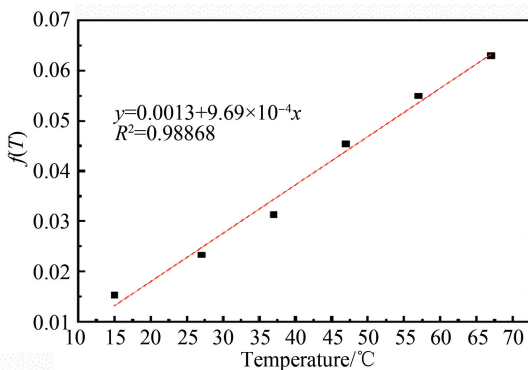


图7 PtTFPP 传感系数随温度变化图

Fig.7 Sensing coefficient of PtTFPP as a function of temperature

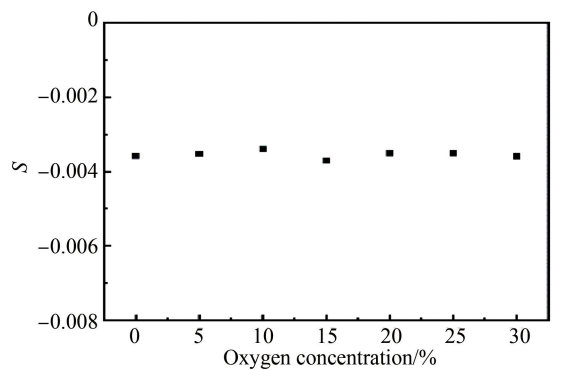


图8 CdSe/ZnS 量子点传感系数随氧浓度变化图

Fig.8 Sensing coefficient of CdSe / ZnS QD as a function of oxygen concentration

### 3.4 双传感稳定性

在标准大气下室温环境下,对荧光双传感材料在分别为 1 h、2 h、3 h、4 h、7 h、11 h、15 h、21 h、24 h 时间

内进行荧光扫描,对比传感膜的相对荧光强度(检测限的峰值荧光强度比)在不同光照时间后对应的变化,就可得到该双传感材料的稳定性图,如图9.从图中可以看出,各参量对应的相对荧光强度比值基本保持不变,说明该传感材料具有较好的光学稳定性.

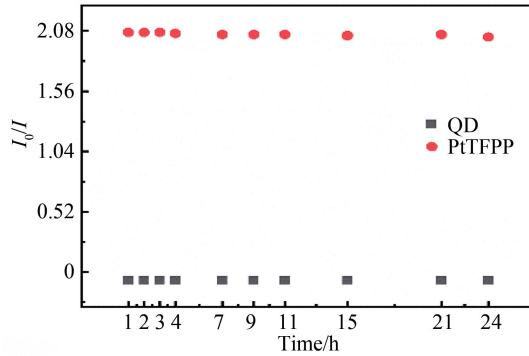


图9 老化对双传感膜稳定性影响

Fig.9 Effect of aging on the dual sensor film response stability

## 4 结论

制备了染料 PtTFPP、CdSe/ZnS 量子点分别作为氧气和温度指示剂,二者同时固定于水凝胶中经过水解、缩合得到传感膜,证明了多传感系统的可行性.实验采用 405 nm 的单一光源激发,对所制传感膜进行荧光强度测取,得到互不重叠的光谱,PtTFPP 对氧气有良好的线性响应,而 CdSe/ZnS 量子点对氧气浓度变化不敏感,能更好地应用于 RGB 传感系统,且有良好的实施性,可为医疗和生活带来更大的便利.

## 参考文献

- [1] PETRYAYEVA E, ALGAR W R, MEDINTZ I L. Quantum dots in bioanalysis: A review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging[J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, **67**(3): 215-252.
- [2] ZHANG J, NUBEL E, WISIDAGAMA D R R, *et al.* Measuring energy metabolism in cultured cells, including human pluripotent stem cells and differentiated cells[J]. *Nature Protocols*, 2012, **7**(6): 1068-1085.
- [3] GRIST S M, CHROSTOWSKI L, CHEUNG K C. Optical oxygen sensors for applications in microfluidic cell culture[J]. *Sensors*, 2010, **10**(10): 9286-9316.
- [4] WANG X D, WOLFBEIS O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2013-2015)[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, **88**(1): 203-227.
- [5] BALEIZÃO C, NAGL S, SCHÄFERLING M, *et al.* Dual fluorescence sensor for trace oxygen and temperature with unmatched range and sensitivity[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(16): 6449-6457.
- [6] JORGE P A S, MAULE C, *et al.* Dual sensing of oxygen and temperature using quantum dots and a ruthenium complex [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **606**(2): 223-229.
- [7] BORISOV S M, VASYLEVSKA A S, KRAUSE C, *et al.* Composite luminescent material for dual sensing of oxygen and temperature[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**(12): 1536-1542.
- [8] CHU C S, LIN C A. Optical fiber sensor for dual sensing of temperature and oxygen based on PtTFPP/CF embedded in sol-gel matrix[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **195**: 259-265.
- [9] CHU C S, LIN T H. Ratiometric optical sensor for dual sensing of temperature and oxygen[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **210**: 302-309.
- [10] CAO Hui-min, LI Fa-guang, DAI Le-rong, *et al.* Novel portable sensor for simultaneous monitoring of oxygen and temperature[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, **39**(6): 367-372.  
曹汇敏,李发光,戴乐荣,等. 同步监测氧气和温度的新型便携式传感器[J]. *光学学报*, 2019, **39**(6): 367-372.
- [11] WOLFBEIS O S, WEIS L J, LEINER M J P, *et al.* Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide[J]. *Analytical Chemistry*, 1988, **60**(19): 2028-2030.
- [12] CHU C S, CHUANG C Y. Ratiometric optical fiber dissolved oxygen sensor based on metalloporphyrin and CdSe quantum dots embedded in sol-gel matrix[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, **167**: 114-119.
- [13] JORGE P A S, MAULE C, SOPPERA O, *et al.* Rapid fabrication of dual analyte luminescent optrodes by self-guiding photo-polymerization[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, **23**(8): 492-494.
- [14] SUNG T W, LO Y L. Dual sensing of temperature and oxygen using PtTFPP-doped CdSe/SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **173**: 406-413.
- [15] JORGE P A S, MAYEH M, BENRASHID R, *et al.* Quantum dots as self-referenced optical fibre temperature probes

- for luminescent chemical sensors[J]. *Measurement Science & Technology*, 2006, **17**(5): 1032-1038.
- [16] ARAIN S, JOHN G T, KRAUSE C, *et al.* Characterization of microtiterplates with integrated optical sensors for oxygen and pH, and their applications to enzyme activity screening, respirometry, and toxicological assays[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, **113**(2): 639-648.
- [17] CHIN L C L, WHELAN W M, VITKIN I A. Optical fiber sensors for biomedical applications[M]. Dordrecht: Springer, 2010.
- [18] KOLLE C, GRUBER W, TRETTNAK W, *et al.* Fast optochemical sensor for continuous monitoring of oxygen in breath-gas analysis[J]. *Sensors and Actuators B*, 1997, **38**(1-3): 141-149.
- [19] CHU C S, LO Y L. Optical fiber dissolved oxygen sensor based on Pt(II) complex and core-shell silica nanoparticles incorporated with sol-gel matrix[J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2010, **151**(1): 83-89.
- [20] YEH T S, CHU C S, LO Y L. Highly sensitive optical fiber oxygen sensor using Pt( II ) complex embedded in sol-gel matrices[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, **119**(2): 701-707.

---

**Foundation item:** The National Nature Science Foundation of China(Nos. 61178087, 61501526, 21804146), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, South-Central University for Nationalities (Nos. CZZ17007, CZQ16011), the Natural Science Foundation of Hubei Province (No.2018CFC836)